

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261795
 (43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.CI. C08G 61/12
 // H05K 1/09

(21)Application number : 2001-018960 (71)Applicant : BAYER AG
 (22)Date of filing : 26.01.2001 (72)Inventor : GROENENDAAL LAMBERTUS
 JONAS FRIEDRICH DIPL CHEM DR
 CLOOTS TOM
 LOUWET FRANK

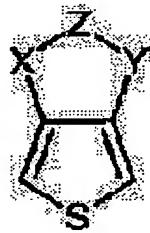
(30)Priority
 Priority number : 2000 10004725 Priority date : 03.02.2000 Priority country : DE

(54) METHOD FOR PRODUCING WATER SOLUBLE π CONJUGATED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a water soluble π -conjugated polymer by a chemical reaction in water, which is known also as an electric conductive polymer or a synthetic metal, shows an interesting (non-linear) optical characteristic due to the considerable non-localization of its π -electrons and becomes a good electron-conducting material after its oxidation or reduction.

SOLUTION: This method for producing the water soluble π -conjugated polymer is characterized by polymerizing a monomeric thiophene derivative expressed by formula I [wherein, X, Y are each the same or different and O, S or NR1; Z is $(CH_2)_mCR_2R_3(CH_2)_n$; R1 is an aryl, 1-18C alkyl or H; R2 is H or $(CH_2)_sO(CH_2)_pSO_3-M^+$; R3 is $(CH_2)_sO(CH_2)_pSO_3-M^+$; M⁺ is a cation; (m) and (n) are the same or different and each 0-3 integer; (s) is 0-10 integer; and (p) is 1-18 integer] in an aqueous solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

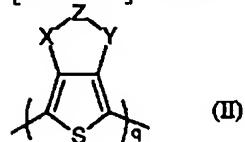
[Claim(s)]

[Claim 1] the manufacture approach of water-soluble pi conjugation polymer -- it is -- an oxidizer -- using -- Formula I -- [Formula 1]



X and Y are the same, or a difference, O and S or N-R1 among [type. Z It is CH₂ m-CR₂R₃-(CH₂) n-. - R1 They are aryl, C₁-C₁₈-alkyl, or hydrogen. R2 They are hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 It is CH₂ s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. - M+ a cation -- it is -- m -- and -- n -- the same -- or -- differing -- zero -- from -- three -- an integer -- it is -- s -- zero -- from -- ten -- an integer -- it is -- and -- p -- one -- from -- 18 -- an integer -- it is --] -- expressing -- having -- a monomer -- a thiophene -- a derivative -- a water solution -- inside -- a polymerization -- carrying out -- making -- things -- the description -- ** -- carrying out -- an approach .

[Claim 2] Formula II [Formula 2]



X and Y are the same, or a difference, O and S or N-R1 among [type. Z It is CH₂ m-CR₂R₃-(CH₂) n-. - R1 They are aryl, C₁-C₁₈-alkyl, or hydrogen. R2 They are hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 It is CH₂ s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. - M+ a cation -- it is -- m -- and -- n -- the same -- or -- differing -- zero -- from -- three -- an integer -- it is -- s -- zero -- from -- ten -- an integer -- it is -- p -- one -- from -- 18 -- an integer -- it is -- and -- q -- two -- from -- 10000 -- an integer -- it is --] -- expressing -- having -- poly -- a thiophene .

[Claim 3] Use for manufacturing the conductive film of the poly thiophene according to claim 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to manufacturing water-soluble pi conjugation polymer by the underwater chemical polymerization.

[0002] The compound of the class of pi conjugation polymer was the theme matter of many publications over dozens of latest years. They are known also as a conductive polymer or a synthetic metal again.

[0003] Since the pi electron has delocalized such a polymer considerably along with a principal chain, it shows the optical property which is interesting (non-linearity), and turns into a good electronic conductor after oxidation or reduction. Therefore, probably it will crawl on such a compound and it will play the leading and active role for **** applications, such as the ***** practical application field, for example, data storage, optical signal processing, control of an electromagnetic interference, conversion of solar energy and a rechargeable battery, a light emitting diode, a field-effect transistor, a circuit plate, a sensor, and an antistatic ingredient.

[0004] The examples of a well-known pi conjugation polymer are polypyrrole, the poly thiophenes, Pori aniline, polyacetylenes, polyphenylenes, and Pori (p-phenylenevinylene). those manufactures are various -- it can carry out with a chemical and electrochemical polymerization method. In industrial manufacture of such a pi conjugation polymer, the chemical polymerization of a monomer compound is the most desirable approach.

[0005] those development since pi conjugation polymer has a problem in processing -- being certain -- it was behind during the period. Some of such problems were solved by having introduced the meltable conjugation polymer (3-alkyl thiophene), i.e., Pori, for the first time. The latter could be processed in the organic solvent, therefore was able to apply it to the base material by spin coating (spin coating). Since environmental consciousness has increased, this industry is putting emphasis on developing a water-soluble conjugation polymer. Moreover, the poly thiophenes organic-functions-ization by the sulfonate radical was made to be received were developed first. By having given the sulfonate radical to the poly thiophene, use of the solvent which is not desired, for example, chloroform, an acetonitrile, etc. was avoided from this being easily dissolved with a water solution such. After the water-soluble poly thiophenes were introduced for the first time, other conjugation polymer, for example, polypyrrole, Pori aniline, polyphenylenes, and Pori (phenylenevinylene) etc. were introduced immediately.

[0006] One of the most effective and environment-friendly pi conjugation polymers is Pori (3, 4-ethylene dioxythiophene) (PEDT) (the European Patent application public presentation 339 No. 340). Changing into the water dispersion which can process this by mixing together with polystyrene sulfonate (PSS) was performed (the European Patent application public presentation No. 440957). The mixture obtained as the result shows the outstanding film formation (film-forming) property, and combines high conductivity and high transparency.

[0007] Recently, composition of the 4-(2 and 3-dihydro[3 and 4-thieno b] [1, 4] dioxin-2-ylmethoxy)-1-butane sulfonic-acid sodium salt (EDT-S) which is new (J. Electroanal.Chem. 1998, 443, 217 -226 and J.Phys.Chim. 1998, 95, 1168 -1171) 3 and 4-ethylene dioxythiophene derivative was opened to Chevrot etc.

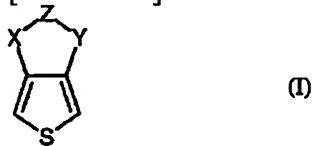
[0008] Although Chevrot etc. performed many attempts to which the polymerization of said monomer is carried out in a water solution using an electrochemistry means, since it showed solubility with the oligomer/polymer high underwater produced as a result, it finished with failure all the attempts that are going to obtain a water-soluble homopolymer. Instead, it was 1:1 copolymers of EDT-S and 3 and 4-ethylene dioxythiophene that said author succeeded in manufacture. However, the derivative was insoluble in water.

[0009] The further thiophene derivative meltable in water is the European Patent application public presentation 628th similarly. It is described by No. 560.

[0010] Even if we did not use PSS, we were able to make the success flesh side produce a new pi conjugation polymer meltable in water, electric and/or while doing research of us who the optical property is similar, or is improving as compared with PEDT/PSS, and search for an environment-friendly ingredient.

[0011] Therefore, about the manufacture approach of water-soluble pi conjugation polymer, this invention uses an oxidizer and this approach is formula I [0012].

[Formula 3]



[0013] X and Y are the same, or a difference, O and S or N-R1 among [type. Z It is CH₂ m-CR₂R₃-(CH₂) n-. - R1 They are aryl, C₁-C₁₈-alkyl, or hydrogen. R2 They are hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 It is CH₂ s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. - M+ a cation -- it is -- m -- and -- n -- the same -- or -- differing -- zero -- from -- three -- an integer -- it is -- s -- zero -- from -- ten -- an integer -- it is -- and -- p -- one -- from -- 18 -- an integer -- it is --] -- expressing -- having -- a monomer -- a thiophene -- a derivative -- a water solution -- inside -- a polymerization -- carrying out -- making -- things -- the description -- carrying out .

[0014] The examples of suitable cation M⁺ are H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Kb⁺, Cs⁺, and NH₄⁺. Especially suitable cations are Na⁺ and K⁺.

[0015] X and Y of the suitable monomer used by the approach of following this invention are O. Z is -(CH₂) m-CR₂R₃-(CH₂) n-, and R2 is hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 is -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+, M⁺ is a cation, and m and n are the same or the thiophene derivative which it differs, and is the integer of 0 to 3, and s is the integer of 0 to 10, and is expressed with the formula I whose p is the integer of 1 to 18.

[0016] An especially suitable monomer to use by the approach of following this invention X and Y are O and Z is -(CH₂)-CR₂R₃-(CH₂) n-. R2 is hydrogen, R3 is -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+, M⁺ is Na⁺ or K⁺, n is 0 or 1, s is 0 or 1, and it is the thiophene derivative whose p is 4 or 5 and which is expressed with Formula I.

[0017] This monomer compound is well-known.

[0018] manufacture of that -- others [Chevrot] J.Electroanal.Chem. -- PolymerPreprints besides Adv.Mater besides 1998, 443, 217-226, and Leclerc, 1997 and 9, 1087-1094, and Reynolds It is described by 1997, 38 (2), and 320.

[0019] The polymerization of this monomer compound is underwater carried out using a suitable oxidizer. The example of a suitable oxidizer is the mixture of the persulfate of the perboric acid salt of the iron(III) salt of an iron(III) salt especially FeCl₃, aromatic series, and aliphatic series sulfonic acid, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈, KMnO₄, and alkali metal and alkali metal, or ammonium, or such an oxidizer. The further suitable oxidizer is Handbook. of Conducting Polymers (Ed.Skotheim, T.A.) Marcel Dekker:New It is described by York, 1986 or 1 volume, 46-57, etc. Especially a suitable oxidizer is FeCl₃, Na₂S₂O₈ and K₂S₂O₈, or those mixture.

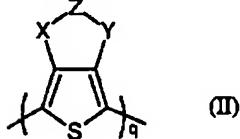
[0020] The approach of following this invention is suitably enforced with the reaction temperature of - 20 to 100 degrees C. The reaction temperature of 20 to 100 degrees C is especially suitable.

[0021] Moreover, it is also possible to add the further water miscibility solvent into such water sexual response mixture.

[0022] The examples of a suitable solvent are fatty alcohol, for example, a methanol, ethanol, isopropanol, a butanol, diacetone alcohol, ethylene glycol, glycerol, etc. An aliphatic series ketone, for example, an acetone, a methyl ethyl ketone, etc. are suitable for aliphatic series nitril, for example, an acetonitrile etc., similarly.

[0023] The poly thiophenes obtained as a result may be dissolved in water very easily. This invention since they are the compounds which were not known until now is Formula II [0024] further.

[Formula 4]



[0025] X and Y are the same, or a difference, O and S or N-R1 among [type. Z It is CH₂ m-CR₂R₃-(CH₂) n-. - R1 They are aryl, C₁-C₁₈-alkyl, or hydrogen. R2 They are hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 It is CH₂ s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. - M+ a cation -- it is -- m -- and -- n -- the same -- or -- differing -- zero -- from -- three -- an integer -- it is -- s -- zero -- from -- ten -- an integer -- it is -- p -- one -- from -- 18 -- an integer -- it is -- and -- q -- two -- from -- 10000 -- an integer -- it is --] -- expressing -- having -- poly -- a thiophene -- a kind -- being related .

[0026] Suitable polymers are the poly thiophenes expressed with the formula II which X and Y are O and is as Z, R2, R3, M+, and m, n, s, p and q having given the definition on this.

[0027] X and Y are O and Z of especially a suitable polymer is -(CH₂)-CR₂R₃-(CH₂) n-. R2 is hydrogen and R3 is -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. M+ is Na⁺ or K⁺, n is 0 or 1, s is 0 or 1, p is 4 or 5, and they are the poly thiophenes whose q is the integer of 3 to 1000 and which are expressed with Formula II.

[0028] The poly thiophenes expressed with said formula II are cation gestalten. Since the charge is delocalized over the whole molecule, it does not show positive charge in said formula.

[0029] The poly thiophene solution after a polymerization may be made to receive the further purification. Demineralization is included especially in it. This demineralization is suitably carried out using an ion exchanger, and an ion exchanger is directly added in the poly thiophene solution in the easiest case. It is also possible to desalt again, using a column chromatography as an exception method. This invention relates also to using the poly thiophenes further expressed with said formula II by manufacture of a conductive film.

[0030] After processing said poly thiophene solution for this purpose, you may apply to a substrate by well-known casting shaping or the printing approach. The examples of the casting shaping approach are curtain coating and spin coating. The examples of the printing approach are gravure, offset printing, and screen-stencil.

[0031] The examples of a substrate are glass and plastics, for example, a polycarbonate, polyester, polyacrylate, etc.

[0032] Suitable thickness is 10-2 to 102 micrometers. the surface-electrical-resistance value of the layer made from the poly thiophene expressed with said formula II -- 1014ohm/** from 1 -- it is the range of 10 to 109ohms / ** suitably.

[0033] It is also possible to add the additive which raises the conductivity of said coat in said solution. A suitable additive is the European Patent application public presentation 686th. It is described by No. 662.

[0034] Said layer is the purpose which raises the mechanical property shown about adhesion and *****-proof, and it is also possible to add a binder and a cross linking agent in said solution. The approach suitable for this purpose is the European Patent application public presentation 825th. It is the **** approach described by No. 219 about Polly 3, and 4-ethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate system.

[0035] Especially the important application field of the poly thiophenes expressed with said formula II is :- which is the following. Data storage, - Optical signal processing, - Control of an electromagnetic interference (EMI), - Conversion of solar energy, - A rechargeable battery, - An electrode, - Light emitting diode, - A field-effect transistor, - A sensor, - Electrochromic windowpane, - An antistatic ingredient especially the film for an electronic component package and the base material film for photographic films, - The coat for copy machine drums, and - A circuit plate and multilayer through plating (through-plating).

[0036] The poly thiophenes according to this invention are suitably used by manufacture of the solid state electrolytic-solution battery (electrolyte capacitors) based on a tantalum, niobium, or aluminum. 1. which manufactures this battery by the following process step An insulating metal oxide layer is added by the electrochemical oxidation of a metal positive electrode.

2. Add a conductive counter-electrode by performing infiltrating said metal positive electrode and drying the solution of the poly thiophene according to this invention once or more.

[0037] Thus, the obtained battery is distinguished because an equivalent-series-resistance value is low and a RF property is good.

[0038]

[Example] In the experiment shown below, the 4-(2 and 3-dihydro-[3 and 4-thieno b] [1, 4] dioxin-2-ylmethoxy)-1-butane sulfonic-acid sodium salt (EDT-S) which it produced as Chevrot etc. described (J. Electroanal.Chem. 1998, 443, 217 -226) was used as a monomer.

[0039] Distilled water of 18ml of manufactures of Pori (4-(2 and 3-dihydro[3 and 4-thieno b] [1, 4] dioxin-2-ylmethoxy)-1-butane sulfonic acid) (PEDT-S) using example 1FeCl₃ as an oxidizing agent was made to carry out 0.496g (1.5 millimol) dissolution of EDT-S under an argon. Next, 0.97g (6.0 millimol) FeCl₃ was added at once. Next, processing was performed, after heating for 3 hours at 100 degrees C after agitating this solution by RT (= room temperature) for 8 hours and cooling at them. After diluting said solution with processing until it became 1% of the weight with distilled water, 9g, in addition this mixture were agitated [Lewatit(trademark) S100] for 9g and Lewatit(trademark) MP62 by RT for 4 hours. The polymer solution of dark blue was obtained by removing an ion exchanger by filtration.

solid-state content: -- 1-% of the weight iron content: -- 0.0019-% of the weight sodium content: -- 0.24 % of the weight.

[0040] After diluting this with water 1g each, an acetone, and a methanol, using said polymer solution 1g, it applied to the polyethylene terephthalate film using the knife coating machine (knife coater) (60 micrometers of film thickness in the condition of having become wet). The surface-electrical-resistance values which the layer dried at the room temperature showed were 108ohm/**.

RT: Cationic ion-exchanger Lewatit(trademark) MP62 of room temperature Lewatit(trademark) S100:Bayer (Bayer AG) : Anionic ion-exchanger example 2Na₂S₂O₈ of Bayer are used as an oxidizer. Na₂S₂O₈ included in used manufacture distilled water (25ml) of Pori (4-(2 and 3-dihydro[3 and 4-thieno b] [1, 4] dioxin-2-ylmethoxy)-1-butane sulfonic acid) (PEDT-S) (0.267g) It stored, after making 1.12 millimols and the solution of Fe₂(SO₄)₃ (0.0025g) receive degassing under an argon. After adding the sodium salt (0.25g, 0.76 millimol) of EDT-S at once, this solution was agitated by RT for 24 hours. Next, this mixture was agitated at 100 degrees C for further 2 hours. Next, this reaction mixture was cooled to RT. After diluting the solution of this dark blue until the solid-state content became 1% with distilled water, it was made together with Lewatit(trademark) S100 (5g) and Lewatit(trademark) MP62 (5g), and agitated by RT for 1 hour. The polymer solution of dark blue was obtained by removing an ion exchanger by filtration.

[0041] The description and mode of this invention are as follows.

[0042] 1. It is the Manufacture Approach of Water-soluble Pi Conjugation Polymer, Use Oxidizer, and it is Formula I [0043].

[Formula 5]



[0044] X and Y are the same, or a difference, O and S or N-R1 among [type. Z It is CH₂ m-CR₂R₃-(CH₂) n-. - R1 They are aryl, C₁-C₁₈-alkyl, or hydrogen. R2 They are hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 It is CH₂ s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. - M+ a cation -- it is -- m -- and -- n -- the same -- or -- differing -- zero -- from -- three -- an integer -- it is -- s -- zero -- from -- ten -- an integer -- it is -- and -- p -- one -- from -- 18 -- an integer -- it is --] -- expressing -- having -- a monomer -- a thiophene -- a derivative -- a water solution -- inside -- a polymerization -- carrying out -- making -- things -- the description -- ** -- carrying out -- an approach .

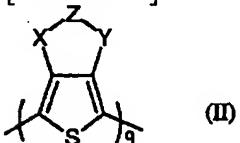
[0045] 2. X and Y are O and Z is -(CH₂)-CR₂R₃-(CH₂) N-. R2 is hydrogen and R3 is -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. The approach given in the 1st term characterized by for M+ being Na⁺ or K⁺, for n being 0 or 1, and for s being 0 or 1, and carrying out the polymerization of the monomer thiophene derivative expressed with the formula I whose p is 4 or 5.

[0046] 3. Approach given in the 1st term characterized by anti-oxidant to be used being FeCl₃, Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈, or those mixture.

[0047] 4. Approach given in the 1st term characterized by carrying out said polymerization with reaction temperature of 20 to 100 degrees C.

[0048] 5. Formula II [0049]

[Formula 6]



[0050] X and Y are the same, or a difference, O and S or N-R1 among [type. Z It is CH₂ m-CR₂R₃-(CH₂) n-. - R1 They are aryl, C₁-C₁₈-alkyl, or hydrogen. R2 They are hydrogen or -(CH₂) s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. R3 It is CH₂ s-O-(CH₂) p-SO₃-M+. - M+ a cation -- it is -- m -- and -- n -- the same -- or -- differing -- zero -- from -- three -- an integer -- it is -- s -- zero -- from -- ten -- an integer -- it is -- p -- one -- from -- 18 -- an integer -- it is -- and -- q -- two -- from -- 10000 -- an integer -- it is --] -- expressing -- having -- poly -- a thiophene .

[0051] 6. Use for manufacturing conductive film of poly thiophene of publication in the 5th term.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261795

(P2001-261795A)

(43)公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 G 61/12
// H 0 5 K 1/09

識別記号

F I
C 0 8 G 61/12
H 0 5 K 1/09

テマコト^{*}(参考)

D

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2001-18960(P2001-18960)

(22)出願日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(31)優先権主張番号 1 0 0 0 4 7 2 5. 4

(32)優先日 平成12年2月3日 (2000.2.3)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72)発明者 ランベルトウス・グロネンダール
ベルギー9112シナ一・モレンストラート
31デー

(74)代理人 100060782
弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性π共役重合体の製造方法

(57)【要約】

エン誘導体を水溶液中で重合させることで特徴付ける。

【課題】 水溶性π共役重合体の製造方法。

【解決手段】 水溶性π共役重合体の製造方法を、導電性被膜の製造で使用可能な水溶性重合体が得られるように酸化剤を用いて式I

【化1】



(1)

[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_nであり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺は、カチオンであり、mおよびnは、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sは、0から10の整数であり、そしてpは、1から18の整数である]で表される単量体チオフ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性 π 共役重合体の製造方法であつて、酸化剤を用いて式I

【化1】

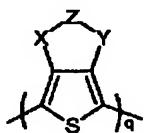


(I)

[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_n-であり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺は、カチオンであり、mおよびnは、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sは、0から10の整数であり、そしてpは、1から18の整数である]で表される単量体チオフェン誘導体を水溶液中で重合させることを特徴とする方法。

【請求項2】 式II

【化2】



(II)

[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_n-であり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺は、カチオンであり、mおよびnは、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sは、0から10の整数であり、pは、1から18の整数であり、そしてqは、2から10000の整数である]で表されるポリチオフェン。

【請求項3】 請求項2に記載のポリチオフェンの導電性被膜を製造するための使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、水溶性 π 共役重合体を水中の化学的重合で製造することに関する。

【0002】 π 共役重合体の種類の化合物は最近の數年に渡って数多くの出版物の主題事項であった。それらはまた導電性重合体または合成金属としても知られる。

【0003】そのような重合体は、 π 電子が主鎖に沿つてかなり非局在化していることから、興味の持たれる

(非線形) 光学特性を示し、酸化または還元後に良好な電子伝導体になる。従つて、そのような化合物は恐らくはいろいろな実用的用途分野、例えばデータ記憶、光学

(2)

2

シグナル処理、電磁妨害の抑制および太陽エネルギーの変換、そして再充電可能バッテリー、発光ダイオード、電界効果トランジスタ、回路板、センサーおよび帯電防止材料などの如き用途で有力かつ活動的な役割を果たすであろう。

【0004】公知 π 共役重合体の例はポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレン類およびポリ(p-フェニレンビニレン)類である。それらの製造はいろいろな化学的および電気化学的重合方法で実施可能である。そのような π 共役重合体の産業的製造では、単量体化合物の化学的重合が最も好ましい方法である。

【0005】 π 共役重合体は加工に問題があることからそれらの開発はある期間遅れていた。可溶な共役重合体、即ちポリ(3-アルキルチオフェン)類が初めて紹介されたことによってそのような問題のいくつかが解決された。後者は有機溶媒中で処理可能であり、従つてそれをスピントーティング(spin coating)で支持体に塗布することができた。環境意識が高まって来たことから、本産業は、水溶性の共役重合体を開発することに重点を置いてきている。また、スルホネート基による官能化を受けさせたポリチオフェン類が最初に開発された。そのようにポリチオフェンにスルホネート基を持たせたことで、これは水溶液により容易に溶解し得ることから、望まれない溶媒、例えばクロロホルムおよびアセトニトリルなどの使用が回避された。水溶性のポリチオフェン類が初めて紹介された後、直ぐに他の共役重合体、例えばポリピロール類、ポリアニリン類、ポリフェニレン類およびポリ(フェニレンビニレン)類などが紹介された。

【0006】最も効果的に環境に優しい π 共役重合体の1つはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)(ヨーロッパ特許出願公開第339340号)である。これをポリスチレンスルホン酸(PS)と一緒に混合することで処理可能な分散液に変換することが行われた(ヨーロッパ特許出願公開第440957号)。その結果として得られた混合物は優れたフィルム形成(film-forming)特性を示しがつ高い導電性と高い透明性を兼ね備えている。

【0007】最近、Chevrot他(J. Electroanal. Chem. 1998, 443, 217-226およびJ. Phys. Chem. 1998, 95, 1168-1171)に、新規な3,4-エチレンジオキシチオフェン誘導体である4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩(EDTS-S)の合成が公開された。

【0008】Chevrot他は、電気化学手段を用いて前記単量体を水溶液中で重合させる試みを数多く行ったにも拘らず、結果として生じたオリゴマー/ポリマー

(3)

3

が水中で高い溶解度を示したことから、水溶性ホモポリマーを得ようとする試みは全て失敗に終わった。その代わりに、前記著者が製造に成功したのはEDT-Sと3,4-エチレンジオキシチオフェンの1:1共重合体であった。しかしながら、その誘導体は水に不溶であった。

【0009】同様に水に可溶なさらなるチオフェン誘導体がヨーロッパ特許出願公開第628560号に記述されている。

【0010】電気的および/または光学的特性がPEDT/PSSに比較して類似または向上していく環境に優しい材料を探求する我々の研究を行っている間に、我々は、PSSを用いなくても水に可溶な新規 π 共役重合体を成功裏に生じさせることができた。

【0011】従って、本発明は水溶性 π 共役重合体の製造方法に関し、この方法は、酸化剤を用いて式I

【0012】

【化3】



(I)

【0013】[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_nであり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺は、カチオンであり、mおよびnは、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sは、0から10の整数であり、そしてpは、1から18の整数である]で表される単量体チオフェン誘導体を水溶液中で重合させることを特徴とする。

【0014】適切なカチオンM⁺の例はH⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Kb⁺、Cs⁺およびNH₄⁺である。特に適切なカチオンはNa⁺およびK⁺である。

【0015】本発明に従う方法で用いる好適な単量体は、XおよびYがOであり、Zが-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_nであり、R²が水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³が-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺がカチオンであり、mおよびnが、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sが0から10の整数であり、そしてpが1から18の整数である、式Iで表されるチオフェン誘導体である。

【0016】本発明に従う方法で用いるに特に好適な単量体は、XおよびYがOであり、Zが-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_nであり、R²が水素であり、R³が-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺がNa⁺ま

4

たはK⁺であり、nが0または1であり、sが0または1であり、そしてpが4または5である、式Iで表されるチオフェン誘導体である。

【0017】この単量体化合物は公知である。

【0018】その製造がChevrot他 J. Electroanal. Chem. 1998, 443, 217-226, Leclerc他, Adv. Mater., 1997, 9, 1087-1094およびReynolds他, Polymer Preprints 1997, 38(2), 320に記述されている。

【0019】この単量体化合物の重合を水中で適切な酸化剤を用いて実施する。適切な酸化剤の例は鉄(I)I 塩、特にFeCl₃、そして芳香族および脂肪族スルホン酸の鉄(III) 塩、H₂O₂、K₂Cr₂O₇、K₂S₂O₈、Na₂S₂O₈、KMnO₄、アルカリ金属の過ホウ酸塩、そしてアルカリ金属またはアンモニウムの過硫酸塩、またはそのような酸化剤の混合物である。適切なさらなる酸化剤が、例えばHandbook of Conducting Polymers (Ed. Skotheim, T. A.), Marcel Dekker: New York, 1986, 1巻, 46-57などに記述されている。特に好適な酸化剤はFeCl₃、Na₂S₂O₈およびK₂S₂O₈またはそれらの混合物である。

【0020】本発明に従う方法を好適には-20から100℃の反応温度で実施する。特に20から100℃の反応温度が好適である。

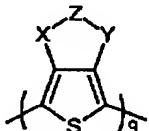
【0021】また、そのような水性反応混合物にさらなる水混和性溶媒を添加することも可能である。

【0022】適切な溶媒の例は脂肪アルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールおよびグリセロールなどである。同様に脂肪族ケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトンなど、そして脂肪族ニトリル類、例えばアセトニトリルなども適切である。

【0023】結果として得たポリチオフェン類は水に非常に容易に溶解し得る。それらは今まで知られていなかった化合物であることから、本発明は、更に、式II

【0024】

【化4】



(II)

【0025】[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_nであり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または

(4)

5

$-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ であり、 R^3 は、 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ であり、 M^+ は、カチオンであり、 m および n は、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、 s は、0から10の整数であり、 p は、1から18の整数であり、そして q は、2から10000の整数である]で表されるポリチオフェン類にも関する。

【0026】好適な重合体は、XおよびYがOでありしてZ、 R^2 、 R^3 、 M^+ 、 m 、 n 、 s 、 p および q がこの上で定義した通りである式IIで表されるポリチオフェン類である。

【0027】特に好適な重合体は、XおよびYがOであり、Zが $-(CH_2)-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ であり、 R^2 が水素であり、 R^3 が $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ であり、 M^+ がNa⁺またはK⁺であり、 n が0または1であり、 s が0または1であり、 p が4または5であり、そして q が3から1000の整数である、式IIで表されるポリチオフェン類である。

【0028】前記式IIで表されるポリチオフェン類はカチオン形態である。その電荷は分子全体に渡って非局在化していることから、前記式には正電荷を示していない。

【0029】重合後のポリチオフェン溶液にさらなる精製を受けさせてもよい。それには特に脱塩が含まれる。この脱塩を好適にはイオン交換体を用いて実施し、最も簡単なケースではイオン交換体をポリチオフェン溶液に直接添加する。別法としてまたカラムクロマトグラフィーを用いて脱塩を行うことも可能である。本発明は更に前記式IIで表されるポリチオフェン類を導電性被膜の製造で用いることにも関する。

【0030】この目的で、前記ポリチオフェン溶液を処理した後、公知の流し込み成形または印刷方法で基質に塗布してもよい。流し込み成形方法の例はカーテンコーティングおよびスピンドルコーティングである。印刷方法の例はグラビア印刷、オフセット印刷およびスクリーン印刷である。

【0031】基質の例はガラスおよびプラスチック、例えばポリカーボネート、ポリエスチルおよびポリアクリレートなどである。

【0032】好適な層厚は 10^{-2} から $10^2 \mu m$ である。前記式IIで表されるポリチオフェンから作られた層の表面抵抗値は1から $10^{14} \Omega/\square$ 、好適には10から $10^9 \Omega/\square$ の範囲である。

【0033】前記被膜の導電性を高める添加剤を前記溶液に添加することも可能である。適切な添加剤がヨーロッパ特許出願公開第686662号に記述されている。

【0034】前記層が接着および耐引張り性に関して示す機械的特性を向上させる目的で、結合剤および架橋剤を前記溶液に添加することも可能である。この目的に

6

適した方法は、ヨーロッパ特許出願公開第825219号にポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸系に関して記述されている如き方法である。

【0035】前記式IIで表されるポリチオフェン類の特に重要な用途分野は例えば下記である：

- データ記憶、
- 光学シグナル処理、
- 電磁妨害(EMI)の抑制、
- 10 - 太陽エネルギーの変換、
- 再充電可能バッテリー、
- 電極、
- 発光ダイオード、
- 電界効果トランジスタ、
- センサー、
- エレクトロクロミック窓ガラス、
- 帯電防止材料、特に電子構成要素包装用フィルムおよび写真フィルム用支持体フィルム、
- コピー機ドラム用被膜、および
- 20 - 回路板および多層の通しメッキ(through-plating)。

【0036】本発明に従うポリチオフェン類を好適にはタンタル、ニオブまたはアルミニウムを基とする固体状態電解液蓄電池(electrolyte capacitors)の製造で用いる。この蓄電池を下記の工程段階で製造する：

1. 金属製正電極の電気化学的酸化で絶縁金属酸化物層を加える。
2. 本発明に従うポリチオフェンの溶液を前記金属製正電極に含浸させて乾燥させることを1回以上行うこと
- 30 で導電性対電極を加える。

【0037】このようにして得た蓄電池は等価直列抵抗値が低くかつ高周波特性が良好であることで区別される。

【0038】

- 【実施例】以下に示す実験では、Chevrot他(J. Electroanal. Chem. 1998, 443, 217-226)が記述したようにして生じさせた4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]
- 40 [1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタジンスルホン酸ナトリウム塩(EDT-S)を単量体として用いた。

【0039】実施例1

- FeCl₃を酸化剤として用いたポリ(4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b])[1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタジンスルホン酸(PEDT-S)の製造
- 18mlの蒸留水にアルゴン下でEDT-Sを0.496g(1.5ミリモル)溶解させた。次に、0.97g(6.0ミリモル)のFeCl₃を一度に加えた。次

(5)

7

に、この溶液をRT(=室温)で8時間攪拌した後、100℃に3時間加熱し、冷却した後、処理を行った。処理では、前記溶液を蒸留水で1重量%になるまで希釈した後、Lewatit(商標)S100を9gおよびLewatit(商標)MP62を9g加えて、この混合物をRTで4時間攪拌した。イオン交換体を濾過で除去することで暗青色の重合体溶液を得た。

固体含有量：1重量%

鉄含有量：0.0019重量%

ナトリウム含有量：0.24重量%。

【0040】前記ポリマー溶液を1g用いて、これを各1gの水、アセトンおよびメタノールで希釈した後、ナイフコーター(knife coater)を用いてポリエチレンテレフタートフィルムに塗布した(湿った状態のフィルム厚60μm)。室温で乾燥させた層が示した表面抵抗値は10⁸Ω/□であった。

RT：室温

Lewatit(商標)S100：バイエル社(Bayer AG)のカチオン性イオン交換体

Lewatit(商標)MP62：バイエル社のアニオニン性イオン交換体

実施例2

Na₂S₂O₈を酸化剤として用いたポリ(4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタンスルホン酸)(PEDT-S)の製造

蒸留水(25ml)に入っているNa₂S₂O₈(0.267g、1.12ミリモル)とFe₂(SO₄)₃(0.0025g)の溶液にアルゴン下で脱気を受けさせた後、貯蔵した。EDT-Sのナトリウム塩(0.25g、0.76ミリモル)を一度に加えた後、この溶液をRTで24時間攪拌した。次に、この混合物を100℃で更に2時間攪拌した。次に、この反応混合物をRTに冷却した。この暗青色の溶液を蒸留水で固体含有量が1%になるまで希釈した後、Lewatit(商標)S100(5g)およびLewatit(商標)MP62(5g)と一緒にしてRTで1時間攪拌した。イオン交換体を濾過で除去することで暗青色の重合体溶液を得た。

【0041】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0042】1. 水溶性π共役重合体の製造方法であって、酸化剤を用いて式I

【0043】

【化5】



(I)

(5)

8

【0044】[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_n-であり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺は、カチオンであり、mおよびnは、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sは、0から10の整数であり、そしてpは、1から18の整数である]で表される

10 単量体チオフェン誘導体を水溶液中で重合させることを特徴とする方法。

【0045】2. XおよびYがOであり、Zが-(CH₂)-CR²R³-(CH₂)_n-であり、R²が水素であり、R³が-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺がNa⁺またはK⁺であり、nが0または1であり、sが0または1であり、そしてpが4または5である、式Iで表される単量体チオフェン誘導体を重合させることを特徴とする第1項記載の方法。

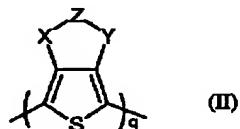
【0046】3. 使用する抗酸化剤がFeCl₃, Na₂S₂O₈またはK₂S₂O₈またはそれらの混合物であることを特徴とする第1項記載の方法。

【0047】4. 前記重合を20から100℃の反応温度で実施することを特徴とする第1項記載の方法。

【0048】5. 式II

【0049】

【化6】



30

【0050】[式中、XおよびYは、同一もしくは異なり、O、SまたはN-R¹であり、Zは、-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_n-であり、R¹は、アリール、C₁-C₁₈-アルキルまたは水素であり、R²は、水素または-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、R³は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺であり、M⁺は、カチオンであり、mおよびnは、同一もしくは異なり、0から3の整数であり、sは、0から10の整数であり、pは、1から18の整数であり、そしてqは、2から10000の整数である]で表されるポリチオフェン。

【0051】6. 第5項に記載のポリチオフェンの導電性被膜を製造するための使用。

(6)

フロントページの続き

(72)発明者 フリードリヒ・ヨナス
ドイツ52066アーヘン・クルーゲンオーフ
エン15

(72)発明者 トム・クローツ
ベルギー1840ロンデルゼール・ワテルモレ
ンストラート20
(72)発明者 フランク・ルーエト
ベルギー3590ディーペンパーク・プランテ
ンラーン5アー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.